

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 9, 2002

PUB-NO: JP02002128957A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002128957 A

TITLE: ANTIOXIDANT AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING THE SAME

PUBN-DATE: May 9, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ISHIKAWA, KAZUNORI

SAI, MOTOFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

APPL-NO: JP2000324320

APPL-DATE: October 24, 2000

INT-CL (IPC): C08 K 9/06; C07 F 7/18; C08 G 77/388; C08 K 5/544; C08 L 21/00;
C08 L 83/06; C09 K 15/32

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antioxidant which inhibits its migration to the surface of an article when incorporated into an organic polymer such as a rubber and a resin to manufacture the article.

SOLUTION: The antioxidant is obtained by bonding a group having an anti-aging action, e.g. a residue of an amine based or phenol based antioxidant for rubbers to silica.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 9, 2002

DERWENT-ACC-NO: 2002-531985

DERWENT-WEEK: 200302

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New antioxidant for organic polymers, comprises an amine-based or a phenol-based antioxidant residual group

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

YOKOHAMA RUBBER CO LTD

YOKO

PRIORITY-DATA: 2000JP-0324320 (October 24, 2000)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 2002128957 A](#)

May 9, 2002

006

C08K009/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2002128957A

October 24, 2000

2000JP-0324320

INT-CL (IPC): [C07 F 7/18](#); [C08 G 77/388](#); [C08 K 5/544](#); [C08 K 9/06](#); [C08 L 21/00](#);
[C08 L 83/06](#); [C09 K 15/32](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002128957A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An antioxidant comprises an amine-based or a phenol-based antioxidant residual group for rubber use linked to silica.

DETAILED DESCRIPTION - An antioxidant comprising aromatic amine-based antioxidant residual group of formula (I) linked to silica is new.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a new organic polymer composition containing diene-based rubber and the present antioxidant.

USE - Used as an antioxidant for organic polymers such as rubbers and resins.

ADVANTAGE - Effectively preventing the antioxidant from migrating onto the surface of organic polymers, presenting conventional performances.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: NEW ANTIOXIDANT ORGANIC POLYMER COMPRISE AMINE BASED PHENOL BASED
ANTIOXIDANT RESIDUE GROUP

DERWENT-CLASS: A60 E11 E12

CPI-CODES: A08-A06; E05-E02; E05-E02B; E05-E02C; E05-E02D; E05-E03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B514 B713 B720 B741 B831 G010 G013 G100 H1 H102

H142 H4 H401 H481 H5 H581 H8 M1 M121 M143

M210 M211 M272 M283 M313 M322 M332 M342 M343 M361

M383 M391 M411 M510 M520 M532 M540 M710 M904 M905

Q130 Q624

Specific Compounds

A7MGEN

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

B514 B711 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B744 B831

G010 G013 G100 H1 H102 H142 H4 H401 H481 H5

H581 H8 M1 M121 M143 M210 M211 M212 M213 M214

M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231

M232 M233 M250 M272 M281 M282 M283 M313 M322 M332

M342 M343 M361 M383 M391 M411 M510 M520 M532 M540

M710 M904 M905 Q130 Q624

Markush Compounds

200068-39801-N

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0817*R D01 D51 D54 ; H0000 ; H0011*R ; H0124*R Polymer
Index [1.2] 018 ; ND00 ; ND04 Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D32 D76
D50 D93 D94 D95 F09 F07 F27 F26 F34 F86 F80 ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; A999
A497 A486 ; A999 A759 ; L9999 L2039 ; L9999 L2744 L2733 ; L9999 L2777 ; B9999 B3532
B3372 ; B9999 B3418*R B3372

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-151192

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-128957 ✓

(P2002-128957A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	4 H 0 2 5
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	M 4 H 0 4 9
C 0 8 G 77/388		C 0 8 G 77/388	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/544		C 0 8 K 5/544	4 J 0 3 5
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-324320(P2000-324320)

(22) 出願日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 石川 和憲

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 崔 源文

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 老化防止剤及びそれを含むゴム組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ゴムや樹脂などの有機ポリマーに配合して製品化した際に製品の表面などへの移行を防止した老化防止剤の提供。

【解決手段】 シリカに酸化防止作用を有する基、例えばゴム用アミン系又はフェノール系老化防止剤の残基を結合させてなる老化防止剤。

【特許請求の範囲】

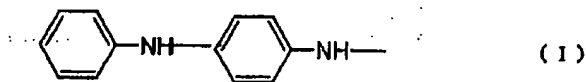
【請求項1】 シリカに酸化防止作用を有する基を結合させてなる老化防止剤。

【請求項2】 酸化防止作用を有する基がゴム用アミン系又はフェノール系老化防止剤の残基である請求項1に記載の老化防止剤。

*【請求項3】 アミン系老化防止剤の残基が芳香族アミン系老化防止剤の残基である請求項2に記載の老化防止剤。

【請求項4】 芳香族アミン系老化防止剤の残基が式(Ⅰ)：

*【化1】

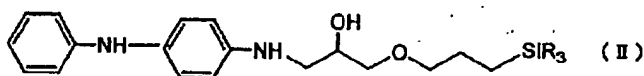


で示される基である請求項3に記載の老化防止剤。

※【化2】

【請求項5】 式(Ⅱ)：

※

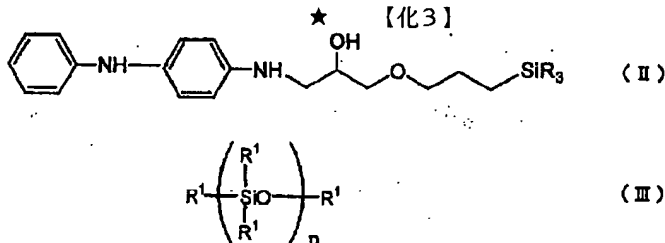


(式中、Rは独立に炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基であるが、Rの少なくとも1つはアルコキシ基である)で示される構造の老化防止剤。

★【請求項6】 シリカに式(Ⅱ)の老化防止剤を結合させてなる老化防止剤。

【請求項7】 式(Ⅱ)及び式(Ⅲ)：

【化3】



(式中、Rは独立に炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基であるが、Rの少なくとも1つはアルコキシ基であり、R'は独立に炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基であるが、R'の50%以上はアルコキシ基である)化合物を共加水分解し、そして縮合せしめてなる老化防止剤。

【請求項8】 式(Ⅰ)の構造の残基を3重量%以上含む請求項3に記載の老化防止剤。

【請求項9】 有機ポリマー及び請求項1～6のいずれか1項に記載の老化防止剤を含んでなる有機ポリマー組成物。

【請求項10】 有機ポリマーがジエン系ゴムである請求項9に記載の有機ポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム、樹脂などの有機ポリマーからなる製品にその耐候性、耐熱老化性及び耐オゾン性を付与するのに有用な老化防止剤及びそれを含む有機ポリマー組成物に関し、更に詳しくは前記有機ポリマー組成物を製品化した場合に時間の経過と共に

☆老化防止剤が製品の表面又は他の部材に移行して製品の商品価値を損なったり老化防止能が低下したりすることを防止した老化防止剤及びそれを含む有機ポリマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ゴムや樹脂などの有機ポリマーには耐候性、耐熱老化性、耐オゾン性を確保するために種々の老化防止剤が従来から使用されている。しかしながら、これらの老化防止剤は、時間の経過とともにそれ自体が有機ポリマー製品の表面又は他の部材に移行し、商品の外観を損なったり、老化防止能が低下したりすることが知られている。このような問題に対し、老化防止剤を有機高分子に結合させる方法(例えばV.P.Kirpichevら、Vysokomol Soed., Ser A, 11, 2293 (1969), S.M.Egbase, Development in Polymerstabilization, 1, 131 (1976)、箕浦、山本、酒向、日本ゴム協会誌、53, 625 (1980)参照)、重合性の老化防止剤(例えば特開昭48-22529号公報参照)、ゴム反応性の官能基を有する老化防止剤(例えばRubber Chem. Technol., 50, 650 (1977)参照)等が知られている。しかしなが

ら、これらの老化防止剤は使用するゴムや樹脂などの有機ポリマーに相溶しないため、所望の老化防止性能が発現されないという問題があったり、老化防止剤の濃度が低いと、多くの老化防止剤結合高分子を添加しなければならず、しかもこれらは物性に悪影響をもたらすという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前述の如く、ゴム、樹脂製品には、その耐候性、耐オゾン性のために種々の老化防止剤が使用されているが、これらの老化防止剤は時間の経過とともに製品表面又は他の部材に移行し、商品の外観を損なったり、老化防止能が低下したりするという問題があった。従って、本発明の目的は、ゴム、樹脂中などの有機ポリマーに配合した際に当該有機ポリマーの製品中を移行しないような老化防止剤を開発することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、シリカに酸化防止作用を有する基を結合させてなる老化防止剤が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に従えば、酸化防止作用を有する基、特に老化防止剤をシリカに結合させて老化防止剤として使用することにより、老化防止剤が製品有機*

*ポリマーマトリックス中を移動しないようにできることを見出した。

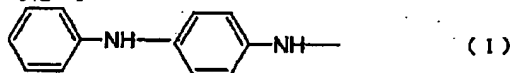
【0006】本発明に係る老化防止剤は、シリカに酸化防止作用を有する基を結合させてなるため、製品中を移動することなくシリカと結合した状態で製品中に残留し、目的とする老化防止作用を有する。このような酸化防止作用を有する基としては、特に限定はなく、有機ポリマー中に配合されて耐老化作用をする従来公知の任意の基(部分)とすることができる。

【0007】本発明に係る老化防止剤の酸化防止作用を有する好ましい基としては、例えばゴム用アミン系又はフェノール系老化防止剤の残基をあげることができる。

【0008】前記アミン系老化防止剤残基の典型例は、式(I)：

【0009】

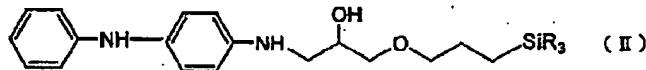
【化4】



【0010】で表わされ、この構造を有するシリカを製造するための本発明の老化防止剤の典型的な構造は下記式(II)で表わされる。

【0011】

【化5】



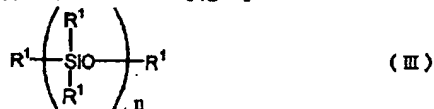
【0012】式(II)において、Rは独立に炭素数1～18のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、オクタデシル基)又は炭素数1～6のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)であるが、Rの少なくとも1つは前記アルコキシ基である。シリカに酸化防止作用を有する基を結合させる具体的な方法としては、例えば、式(II)に表わされるアルコキシシリル基含有酸化防止剤を用いて、既存のシリカ表面に結合させる ※

※か、式(II)を単独又は他のアルコキシシリル基含有化合物と加水分解縮合させる。より多くの酸化防止作用を有する基を結合させるためには、後者の方法がより好ましく、アルコキシシリル基含有化合物としては下記式(III)が好ましい。

【0013】本発明に従った老化防止剤は、前記式(I)及び下記式(III)：

【0014】

【化6】



【0015】〔式(II)におけるRは前に定義した通りであり、式(III)において、R¹は独立に炭素数1～18のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、オクタデシル基)又は炭素数1～6のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)であるが、R¹の50%以上、好ましくは70%以上はアルコキシ基である〕の化合物を共加水分解し、そして縮合せしめて得ること★50

★ができる。

【0016】本発明の老化防止剤は式(I)の構造の残基を3重量%以上、好ましくは5～50重量%含む。この量が少な過ぎると十分な老化防止効果を得るためには多くのシリカを配合する必要がある、そのため物性の低下を起すおそれがある。また合成的にも50重量%が実用上限界と思われる。

【0017】本発明に係る有機ポリマー組成物には前記

した本発明の老化防止剤を有機ポリマー中の全重量に対し、好ましくは0.5重量%以上、更に好ましくは1～20重量%配合する。この配合量が少な過ぎると十分な老化防止効果が得られないおそれがあるので好ましくなく、逆に多過ぎても老化防止効果は変わらず、経済的に不利となるおそれがあるので好ましくない。

【0018】本発明においてゴム組成物に配合するジエン系ゴムとしては、例えばタイヤ用原料ゴムとして使用することができる任意のジエン系ゴムを含み、かかる代表的なジエン系ゴムとしては、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、各種ポリブタジエンゴム(BR)、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)などをあげることができる。これは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

【0019】本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、カーボンブラック、シリカなどの補強剤(フィラー)、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑性剤、更に必要に応じて、ジエン系ゴムと反応するシランカップリング剤などのタイヤ用、その他一般ゴム用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混練、加硫して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配*

* 含量とすることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0021】サンプルの調製

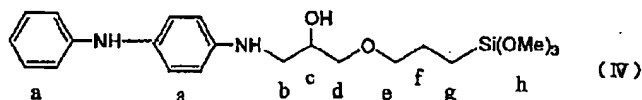
表Iに示す配合において、加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.8リットルの密閉型ミキサーで3～5分間混練し、165±5℃に達したときに放出してマスターバッチを得た。このマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチのオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間プレス加硫して目的とする試験片(ゴムシート)を調製し、その物性を評価した。結果を表Iに示す。

【0022】実施例1(老化防止剤1の合成)

N-フェニル-p-フェニレンジアミン46.1gとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン62.1gとを、メタノール108gの溶媒中で、65℃で5時間反応させて、下記式(IV)の構造を有するシラン化合物を得た。

【0023】

【化7】



【0024】次にこの化合物の¹HNMR分析によりエポキシ基が完全に消失したことを確認した。そのメタノール留去後の¹HNMRを図1に示す。

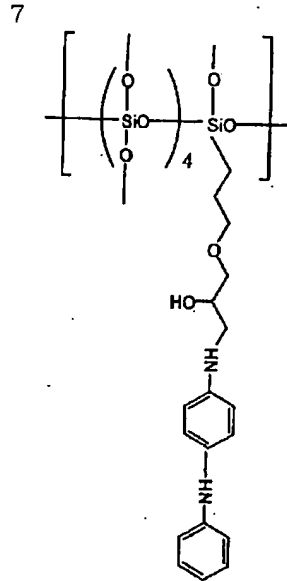
【0025】実施例2(老化防止剤2の合成)

実施例1で得られたシラン化合物(50重量%メタノール溶液)90gおよびメチルシリケートMS51(三菱※

※化学製)45gに水150gを添加し、室温で24時間攪拌し、72g(メトキシ基加水分解率84%)の薄紫色のシリカ粉末を得た。このシリカ粉末の構造(V)は以下の通りと推定される。

【0026】

【化8】



【0027】実施例3

シリカ（ニブシルAQ、日本シリカ製）100gに実施例1で得られたシラン化合物（50重量％メタノール溶液）30gを混合し、100℃で24時間処理した。得られたシリカをメタノールで洗浄、乾燥して、シリカ123gを得た。このシリカのN-フェニル-p-フェニレンジアミン残基含量6重量％であった。

【0028】比較例1～2及び実施例4～5

評価方法

耐熱老化特性

表Iに示す配合組成を有するゴム組成物を調整し、加硫直後及び100℃、96時間促進老化試験後の100％*

*モジュラスをJISK6251に準拠して測定し、その保持率が150％を越えたものを不良、140％以下を良とした。

【0029】表面状態の観察

表Iに示す配合組成を有するゴム組成物を調整し、加硫直後、加硫1ヶ月後の外観を目視により比較評価した。

×…老化防止剤ブリードし、茶色に変化

△…クラック混入

○…正常（黒色のまま変化なし）

【0030】

【表1】

表I

	比較例1	比較例2	実施例4	実施例5
配合（重量部）				
NR* ¹	100	100	100	100
カーボンブラック* ²	50	50	50	50
ステアリン酸* ³	1	1	1	1
亜鉛華* ⁴	3	3	3	3
ワックス* ⁵	0.8	0.8	0.8	0.8
老化防止剤* ⁶	—	3	—	—
老化防止剤1* ⁷	—	—	5	—
老化防止剤2* ⁸	—	—	—	10
硫黄* ⁹	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤* ¹⁰	1	1	1	1
物性				
耐熱老化性	不良	良	良	良
表面状態	△	×	○	○

【0031】表Iの脚注

※50※¹ NR：天然ゴム（RSS#1）

・2 カーボンブラック：N339（東海カーボン、シートKH）

・3 ステアリン酸：工業用ステアリン酸

・4 亜鉛華：亜鉛華3号

・5 ワックス：サンノック（大内新興化学）

・6 老化防止剤：ノクセラー6C（大内新興化学）

・7 老化防止剤1：実施例2のシリカ

・8 老化防止剤2：実施例3のシリカ

・9 硫黄：5%油展硫黄

・10 加硫促進剤：CZ（N-シクロヘキシルー2-ベン 10

ゾチアゾリルスルフェンアミド）

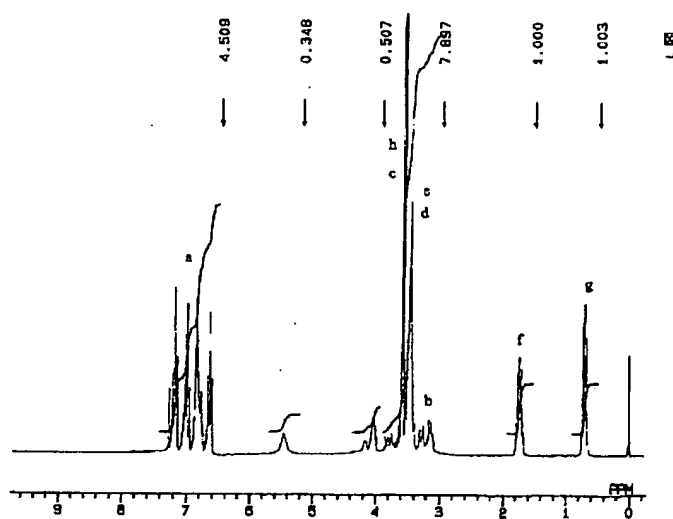
【0032】

【発明の効果】以上の通り、老化防止剤をシリカに結合させることにより、ゴム等の有機ポリマー表面に老化防止剤が移行するのを効果的に防止することができ、しかも、従来の老化防止剤と同様の性能を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成したシラン化合物の¹H NMRスペクトルである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート' (参考)

C 0 8 L 83/06

C 0 8 L 83/06

C 0 9 K 15/32

C 0 9 K 15/32

B

F ターム(参考) 4H025 AA68

4H049 VN01 VP01 VQ35 VR24 VU19

4J002 AC011 AC031 AC061 AC081

CP092 DJ016 EX076 FB146

FD010 FD036 FD140

4J035 AA02 AA03 BA03 BA13 CA061

CA19N CA191 FB01 LB20

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention for the product which consists of organic polymers, such as rubber and resin, the weatherability, It is related with the organic polymer constituent which contains a useful antioxidant and useful it in giving heat-resistant aging nature and ozone resistance. Furthermore, when said organic polymer constituent is produced commercially in detail, it is related with the organic polymer constituent containing the antioxidant and it which prevented that an antioxidant shifts to the front face or other members of a product, and spoiled the commodity value of a product or aging prevention ability fell with the passage of time.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to secure weatherability, heat-resistant aging nature, and ozone resistance to organic polymers, such as rubber and resin, various antioxidants are used from the former. However, itself shifts to the front face or other members of an organic polymer product with the passage of time, and, as for these antioxidants, it is known that will spoil the appearance of goods (or aging prevention ability will fall. the approach (V.P.Kirpichev et al. [for example,] --) of combining an antioxidant with an organic macromolecule to such a problem Vysokomol Soed., Ser A, 11, and 2293 (1969), S. M.Egbase, Development in Polymerstabilization, 1, and 131 (1976), Minoura, Yamamoto, Sako, Society of Rubber Industry, Japan, 53,625 (1980) reference, The antioxidant (for example, refer to JP,48-22529,A) of polymerization nature, the antioxidant (for example, Rubber Chem.Technol, 50, and 650 reference (1977)) which has the functional group of rubber reactivity are known. However, since these antioxidants were not compatible in organic polymers to be used, such as rubber and resin, there had to be a problem that the desired aging prevention engine performance was not discovered, or since the concentration of an antioxidant was low, many antioxidant joint macromolecules had to be added, and moreover, these had the problem of bringing a bad influence to physical properties.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although various antioxidants were used for rubber and a resin product like the above-mentioned for the weatherability and ozone resistance, these antioxidants shifted to a product front face or other members with the passage of time, and had the problem that spoiled the appearance of goods or aging prevention ability fell. Therefore, when the purpose of this invention is blended with the organic polymers in rubber and resin etc., it is to develop an antioxidant which does not shift the inside of the product of the organic polymer concerned.

[0004]

[Means for Solving the Problem] If this invention is followed, the antioxidant which makes it come to combine with a silica the radical which has an antioxidizing operation will be offered.

[0005]

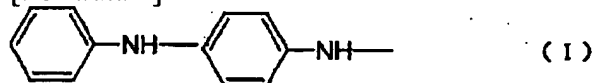
[Embodiment of the Invention] When following this invention, it found out that an antioxidant could be prevented from moving in the inside of a product organic polymer matrix by combining with a silica the radical which has an antioxidizing operation, especially an antioxidant, and using it as an antioxidant.

[0006] In order that the antioxidant concerning this invention may make it come to combine with a silica the radical which has an antioxidizing operation, it remains in a product in the condition of having combined with the silica, without moving in the inside of a product, and has the aging prevention operation made into the purpose. As a radical which has such an antioxidizing operation, there is especially no limitation and it can be made into the radical (part) of conventionally well-known arbitration which is blended into an organic polymer and carries out an ageing action-proof.

[0007] As a desirable radical which has an antioxidizing operation of the antioxidant concerning this invention, the residue of the amine system for rubber or a phenol system antioxidant can be raised, for example.

[0008] The example of a type of said amine system antioxidant residue is formula (I): [0009].

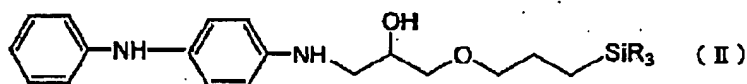
[Formula 4]



[0010] It comes out, and it is expressed and the typical structure of the antioxidant of this invention for manufacturing the silica which has this structure is expressed with the following type (II).

[0011]

[Formula 5]



[0012] In a formula (II), although R is the alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, an octyl radical, an octadecyl radical) of carbon numbers 1-18, or the alkoxy group (for example, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical) of carbon numbers 1-6 independently, at least one of the R is said alkoxy group. As a concrete method of combining with a silica the radical which has an antioxidizing operation, for example using the alkoxy silyl radical content antioxidant made to express to a formula (II), it is made to combine with the existing silica front face, or hydrolysis condensation of the formula (II) is carried out to the alkoxy silyl radical content compound of independent or others. In order to combine the radical which has more antioxidizing operations, the latter approach is more desirable and the following formula (III) is desirable as an alkoxy silyl radical content compound.

[0013] The antioxidant according to this invention is said formula (II) and following type (III): [0014].

[Formula 6]



[0015] R in [type (II)] is as having given the definition above, and is set at a ceremony (III). Although R¹ is the alkyl group (for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, an octyl radical, an octadecyl radical) of carbon numbers 1-18, or the alkoxy group (for example, a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical) of carbon numbers 1-6 independently You carry out the cohydrolysis of the compound of] whose 70% or more is an alkoxy group preferably 50% or more of R¹, and you make it condense, and it can obtain.

[0016] The antioxidant of this invention contains the residue of the structure of a formula (I) five to 50% of the weight preferably 3% of the weight or more. There is a possibility of it being necessary to blend many silicas in order to acquire sufficient aging prevention effectiveness, if there are too few these amounts, therefore causing the fall of physical properties. Moreover, 50 % of the weight is a limitation and ***** practically also to a resultant.

[0017] The antioxidant of above mentioned this invention is preferably blended with the organic polymer constituent concerning this invention one to 20% of the weight still more preferably 0.5% of the weight or more to the total weight in an organic polymer. Since there is a possibility that sufficient aging prevention effectiveness may not be acquired when there are too few these loadings, even if many [preferably / conversely / too], since a possibility of it not changing but becoming disadvantageous economically has the aging prevention effectiveness, it is not desirable.

[0018] as the typical diene system rubber which starts including the diene system rubber of the arbitration which can be used, for example as raw material rubber for tires as diene system rubber blended with a rubber constituent in this invention -- natural rubber -- (NR) (polyisoprene rubber IR) various, (polybutadiene rubber BR) various styrene-butadiene copolymer rubber (SBR) etc. can be fried. This can be used as a blend of independent or arbitration.

[0019] For the indispensable component described above in the rubber constituent concerning this invention, in addition, carbon black, A reinforcing agent (filler), vulcanization or a cross linking agent, vulcanization, or bridge formation accelerators, such as a silica, For [, such as various oil, an antioxidant, a plasticizer, and a silane coupling agent that reacts with diene system rubber if needed further] tires, In addition, it can be used for being able to blend the various additives generally blended to general rubber, kneading this compound by the general approach, vulcanizing it, considering as a constituent, and vulcanizing or constructing a bridge. Unless the loadings of these additives are also contrary to the purpose of this invention, it can consider as the conventional general loadings.

[0020]

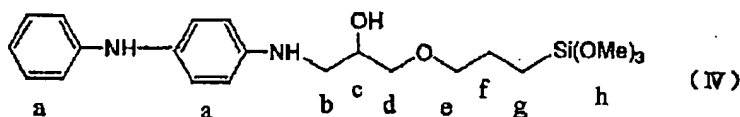
[Example] It cannot be overemphasized that it is not what limits the range of this invention to these examples hereafter although an example explains this invention further.

[0021] In the combination shown in the preparation table I of a sample, the component except a vulcanization accelerator and sulfur was kneaded for 3 - 5 minutes by the 1.8l. closed mold mixer, when it amounted to 165**5 degrees C, it emitted, and the masterbatch was obtained. A vulcanization accelerator and sulfur were kneaded with a 8 inches opening roll to this masterbatch, and the rubber constituent was obtained. Press cure of the obtained rubber constituent was carried out for 20 minutes at 160 degrees C in 15x15x0.2cm metal mold, the target test piece (rubber sheet) was prepared, and the physical properties were evaluated. A result is shown in Table I.

[0022] 46.1g of example 1 (composition of antioxidant 1) N-phenyl-p-phenylene diamines and 62.1g of gamma-glycidypropyltrimetoxysilane were made to react at 65 degrees C in a methanol 108g solvent for 5 hours, and the silane compound which has the structure of the following type (IV) was obtained.

[0023]

[Formula 7]

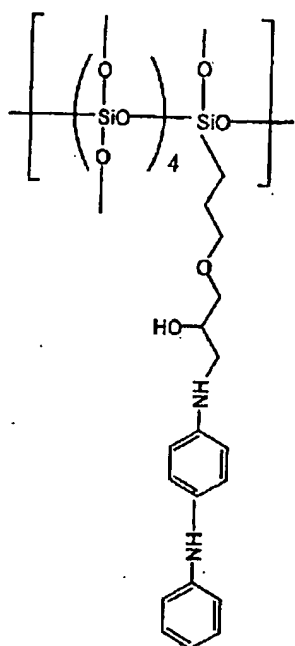


[0024] Next, this compound It checked that the epoxy group had disappeared completely by 1HNMR analysis. After the methanol distilling off 1HNMR is shown in drawing 1 .

[0025] 150g of water was added to 90g (50-% of the weight methanol solution) of silane compounds obtained in the example 2 (composition of an antioxidant 2) example 1, and methyl silicate MS51 (Mitsubishi Chemical make) 45g, it stirred at the room temperature for 24 hours, and the silica powder of 72g (84% of rates of methoxy group hydrolysis) thin purple was obtained. The structure (V) of this silica powder is presumed as follows.

[0026]

[Formula 8]



(V)

[0027] 30g (50-% of the weight methanol solution) of silane compounds obtained by example 3 silica (nip sill AQ, product made from Japanese silica) 100g in the example 1 was mixed, and it processed at 100 degrees C for 24 hours. The methanol washed the obtained silica, it dried and silica 123g was obtained. It was 6 % of the weight of N-phenyl-p-phenylene diamine residue contents of this silica.

[0028] The rubber constituent which has the combination presentation shown in the example 1-2 of comparison and example 4 - 5 evaluation approach heatproof aging property table I was adjusted, 100% modulus immediately after vulcanization and after 100 degrees C and a 96-hour accelerated aging test was measured based on JISK6251, that to which the retention exceeded 150% was made into the defect, and 140% or less was made into good.

[0029] The rubber constituent which has the combination presentation shown in the observation table I of a surface state was adjusted, and comparative evaluation of the appearance one month immediately after vulcanization and after vulcanization was carried out by viewing.

x-- antioxidant bleeding is carried out and it is change ** to brown. -- Crack mixing O -- Normal (with [while it is black] no change)

[0030]

[Table 1]

表 I

	比較例 1	比較例 2	実施例 4	実施例 5
<u>配合 (重量部)</u>				
NR* ¹	100	100	100	100
カーボンブラック* ²	50	50	50	50
ステアリン酸* ³	1	1	1	1
亜鉛華* ⁴	3	3	3	3
ワックス* ⁵	0.8	0.8	0.8	0.8
老化防止剤* ⁶	—	3	—	—
老化防止剤 1* ⁷	—	—	5	—
老化防止剤 2* ⁸	—	—	—	10
硫黄* ⁹	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤* ¹⁰	1	1	1	1
<u>物性</u>				
耐熱老化性	不良	良	良	良
表面状態	△	×	○	○

[0031] Footnote *1 of Table I NR: Natural rubber (RSS#1)

*2 Carbon black : N339 (Tokai Carbon, C strike KH)

*3 Stearin acid : commercial stearin acid *4 Zinc white: Zinc white No. 3

*5 Wax : Selected Special Wax (Ouchi Shinko Chemical)

*6 Antioxidant : Nocceler 6C (Ouchi Shinko Chemical)

*7 antioxidant 1: -- silica *8 of an example 2 antioxidant 2: -- silica *9 of an example 3 sulfur: -- 5% oil exhibition -- sulfur *10 vulcanization-accelerator: -- CZ (N-cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide)

[0032]

[Effect of the Invention] As above, it can prevent effectively that an antioxidant shifts to organic polymer front faces, such as rubber, and, moreover, by combining an antioxidant with a silica shows the same engine performance as the conventional antioxidant.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

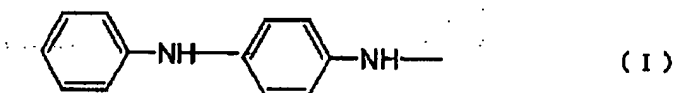
[Claim(s)]

[Claim 1] The antioxidant which makes it come to combine with a silica the radical which has an antioxidizing operation.

[Claim 2] The antioxidant according to claim 1 whose radical which has an antioxidizing operation is the residue of the amine system for rubber, or a phenol system antioxidant.

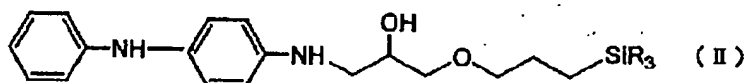
[Claim 3] The antioxidant according to claim 2 whose residue of an amine system antioxidant is the residue of an aromatic amine system antioxidant.

[Claim 4] the residue of an aromatic amine system antioxidant -- formula (I): -- [Formula 1]



The antioxidant according to claim 3 which is the radical come out of and shown.

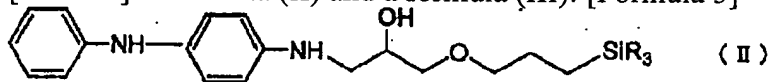
[Claim 5] Formula (II): [Formula 2]



It is the antioxidant of the structure shown by (at least one of the R is an alkoxy group although R is the alkyl group of carbon numbers 1-18, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 independently among a formula).

[Claim 6] The antioxidant which makes it come to combine the antioxidant of a formula (II) with a silica.

[Claim 7] A formula (II) and a formula (III): [Formula 3]



(Although at least one of the R is an alkoxy group among a formula although R is the alkyl group of carbon numbers 1-18, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 independently, and R1 is the alkyl group of carbon numbers 1-18, or the alkoxy group of carbon numbers 1-6 independently, 50% or more

of R1 is an alkoxy group) The antioxidant which the cohydrolysis of the compound is carried out [antioxidant] and makes it come to condense.

[Claim 8] The antioxidant according to claim 3 which contains the residue of the structure of a formula (I) 3% of the weight or more.

[Claim 9] The organic polymer constituent which comes to contain the antioxidant of a publication in any 1 term of an organic polymer and claims 1-6.

[Claim 10] The organic polymer constituent according to claim 9 whose organic polymer is diene system rubber.

[Translation done.]